

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

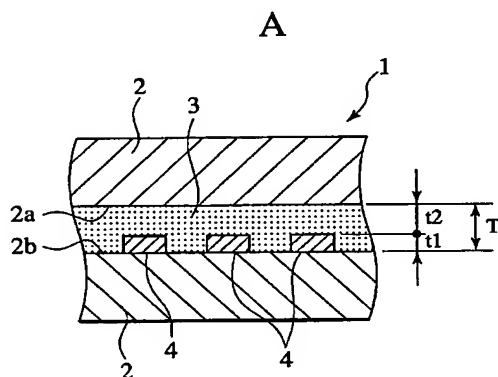
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063121 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 37/00, B01D 39/20, 46/00, B01J 32/00, 35/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000195
(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 14 日 (14.01.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-006072 2003 年 1 月 14 日 (14.01.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 純 (FUJITA, Jun) [JP/JP]. 樹川 直 (MASUKAWA, Naoshi) [JP/JP]. 原田 節 (HARADA, Takashi) [JP/JP].
(74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, [続葉有])

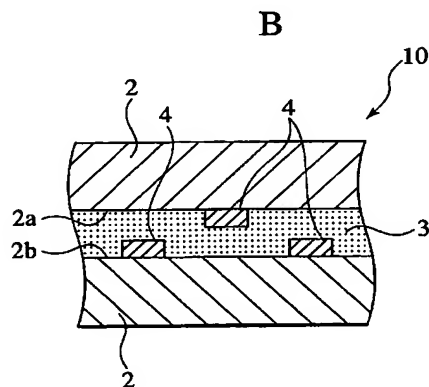
(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE BODY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体およびその製造方法



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure body (1) where plural porous ceramic honeycomb segments (2) are bound together through an adhesive layer (3). In the adhesive layer (3) are embedded projection portions (4) that are fixed to either of each of surfaces (2a, 2b) to be adhered of two honeycomb segments (2, 2) opposed across the adhesive layer (3).

(57) 要約: 多孔質ハニカムセグメント (2) が、接着剤層 (3) を介して複数個結束されて構成されるセラミックハニカム構造体 (1) であって、接着剤層 (3) には、接着剤層 (3) を挟んで対向する 2 個のハニカムセグメント (2、2) の各被接着面 (2a、2b) のいずれかに固設された突起部 (4) が複数個埋設されている。





KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

1

明 細 書

セラミックハニカム構造体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、例えば、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関する。

10

背景技術

この種のセラミックハニカム構造体 100 は、図 1 に示すように、多数の流通孔 102 を有する多孔質ハニカムセグメント 2 が接着剤層 3 を介して複数個結束されて構成することが提案されている。

15 しかしながら、セラミックハニカム構造体 100 は、更に接着剤層 3 に関して次のような課題を有している。

すなわち、セラミックハニカム構造体 100 の過酷な使用環境に起因して、ハニカムセグメント 2 と接着剤層 3 との界面に、ひび割れが発生する場合があります、そのときひび割れは、図 2 に示すように、初期の小さいひび割れ a が進展して大きな割れ目 A を形成することになり、ひいては接着強度の低下を招く、という課題を有している。

また、セラミックハニカム構造体 100 の製造における接着工程は、図 3 に示すように、相互に対向する 2 個のハニカムセグメント 2、2 の各接着面 2 a、2 b の内、一方の接着面 2 b に接着剤を施与して接着剤層 3 を形成した後、他方の接着面 2 a を接着剤層 3 の表面に押し当てて 2 個のハニカムセグメント 2、2 を接着することにより成り立っている。

。

ところで、この接着工程において、ハニカムセグメント2が多孔質であることに起因して接着剤層3から接着面2bを介してのハニカムセグメント2への水分移動wが発生し、この水分移動wにより接着剤層3と接着面2bとの間に高接着力界面B（図面上、斜線を付して示している）が形成されるが、他側の接着剤層3と接着面2aとの間には水分不足により低接着力界面bが形成される。この低強度界面bの形成により、接着剤層3の全体の接着強度は、低下する、という課題を有している。

そこで、この発明は、ひび割れの進展、および接着剤層の水分が対向するハニカムセグメント2のいずれか一方にのみ移動することを極力抑制して、以て接着剤層の接着強度の向上を図ることができるセラミックハニカム構造体およびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の要旨

前記目的を達成するために、本発明の第1の特徴は、多孔質ハニカムセグメントが、接着剤層を介して複数個結束されて構成されるセラミックハニカム構造体であって、

前記接着剤層には、該接着剤層を挟んで対向する2個のハニカムセグメントの各被接着面のいずれかに固設された突起部が複数個埋設されていることにある。

いずれか一方の被接着面を第1の被接着面とし、他方の被接着面を第2の被接着面とした場合、第1又は第2の被接着面のいずれか一方にのみ突起部を固設しても、第1及び第2の被接着面の双方に突起部を固設しても良い。第1の被接着面に固設された突起部は、第2の被接着面に接しない。同様に、第2の被接着面に固設された突起部は、第1の被接着面に接しない。

本発明の第1の特徴によれば、接着剤層に生じたひび割れは、突起部に突き当たることによってその進展が阻まれるので、大きな割れ目に成

長するのを未然に防ぐことができる。

また、突起部は、接着剤層に埋設されているので、突起部と突起部に対向するハニカムセグメントの被接着面との間にも接着剤層が介在することになる。したがって接着剤層は、2個のハニカムセグメントの各被
5 接着面間に形成される厚肉部分と、突起部とハニカムセグメントの被接着面との間に形成される薄肉部分とが連続して形成されることになる。この接着剤層の内、厚肉部分では、接着剤層が形成される一方のハニカムセグメントの被接着面との界面に高接着力界面が現出し、薄肉部分では、突起部に対向する他方のハニカムセグメントの被接着面との界面に
10 高接着力界面が現出することになる。どちらの界面が高接着界面となるかは、接着剤層中の水分がどちらの界面により多く吸収されるかによって決められる。薄肉部分では、接着剤層中の水分は、突起部に対向するハニカムセグメントの被接着面に多く吸収されるため、突起部に対向するハニカムセグメントの被接着面が高接着力界面となる。

15 また、本発明の第2の特徴は、本発明の第1の特徴を有するセラミックハニカム構造体であって、

前記突起部は、無機材あるいは有機材から選ばれた1種または2種以上の組み合わせで形成されていることにある。

本発明の第2の特徴によれば、突起部は、セラミックハニカム構造体
20 の使用環境によって材質を適宜選択することができる。

すなわち、セラミックハニカム構造体の使用環境が穏和条件のときは、突起部の材質に特に制限はなく、例えば、プラスチック、ゴム等の有機材、ハニカムセグメントやその接着剤と同材質のものや、その他のセラミックスを含めた無機材、金属等を用いることができる。

25 セラミックハニカム構造体の使用環境が過酷条件（加熱／冷却の繰り返し使用）のときは、突起部は、ハニカムセグメントと同材質のもので高密度に形成される。これにより、加熱と冷却の繰り返し環境下におい

ても、セラミックハニカム構造体内の熱応力の発生を極力抑制することができる。その上、突起部は、高密度に形成することにより突起部を介しての接着剤層の水分移動を阻止することができる。

また、本発明の第3の特徴は、本発明の第1又は第2の特徴を有する
5 セラミックハニカム構造体であって、

前記突起部は、厚さ0.1～3.0mmであり、前記接着剤層の接着幅は、前記突起部の固設箇所の接着剤層と突起部の各厚みの合計が0.2～4.0mmになるように形成されていることにある。

本発明の第3の特徴によれば、接着剤層と突起部の各厚みの合計が厚
10 すぎると、ハニカム構造体の圧力損失が大きくなり、薄すぎると接着強度が低下し好ましくない。突起部は、ひび割れの進展を阻止するには、その厚さが少なくとも0.1mmあることが必要である。

また、本発明の第4の特徴は、本発明の第1～3の特徴のいずれかを
有するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、

15 相互に接着される2個のハニカムセグメントの対向する被接着面の内、前記突起部が固設されている被接着面に突起部を埋没させながら接着剤を施与して前記接着剤層を形成し、その後前記接着剤層を介在させて前記被接着面の対向間隔が狭まる方向に押圧して前記2個のハニカムセグメントを接着するようにしたことにある。

20 本発明の第4の特徴によれば、突起部の固設箇所に対応する部分にある接着剤層は、接着剤層が形成される一方のハニカムセグメントへの水分移動が突起部により阻まれ、他方のハニカムセグメントの接着時に他方のハニカムセグメント側へ水分移動が生じるので、他方のハニカムセグメントの被接着面との間に高接着力界面が形成される。これに対して
25 突起部の無い箇所にある接着剤層は、接着剤層が形成される一方のハニカムセグメントへの水分移動が生じるので、一方のハニカムセグメントの被接着面との間に高接着力界面が形成される。

また、本発明の第 5 の特徴は、本発明の第 4 の特徴を有するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、

対向する前記被接着面の内、一の被接着面に前記突起部が固設されると共に、他の被接着面は平坦面に形成されており、

- 5 前記接着剤層は、前記一の被接着面にのみ形成されていることにある。

本発明の第 5 の特徴によれば、接着剤層の内、突起部の固設箇所に対応する部分にあるものは、他の被接着面との界面に高接着力界面を形成することができ、突起部の無い箇所にあるものは、一の被接着面との界面に高接着力界面を形成することができる。

10

また、本発明の第 6 の特徴は、本発明の第 4 の特徴を有するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、

対向する前記被接着面の各面に前記突起部が固設されており、前記接着剤層は、前記各被接着面のそれぞれに形成されていることにある。

- 15 本発明の第 6 の特徴によれば、各被接着面の接着剤層同士を当接した後、被接着面の対向間隔が狭まる方向に押圧することによって、2 個のハニカムセグメントを接着することができる。このときに接着剤層との間に形成される高接着力界面は、突起部の固設箇所では突起部に対向する被接着面側となり、突起部の無い箇所では接着剤が施与される被接着面側となる。
- 20

図面の簡単な説明

図 1 は、従来のセラミックハニカム構造体の説明図；

- 図 2 は、従来のセラミックハニカム構造体のひび割れの進展を説明する断面模式図；
- 25

図 3 は、従来のセラミックハニカム構造体の高接着力界面の形成を説明する断面模式図；

図 4 A は本発明の一実施形態としてのセラミックハニカム構造体の断面図、図 4 B は本発明の他の実施形態としてのセラミックハニカム構造体の断面図；

5 図 5 A、B、C は、いずれも本発明のハニカムセグメントの被接着面上の突起部の配置例を示す平面模式図；

図 6 A、B、C は、いずれも本発明のハニカムセグメントの被接着面上の突起部の他の配置例を示す平面模式図；

10 図 7 A は本発明のセラミックハニカム構造体のひび割れの進展を説明する断面模式図、図 7 B は本発明のセラミックハニカム構造体の高接着力界面を説明する断面模式図；

図 8 A、B は、本発明のセラミックハニカム構造体の高接着力界面の形成を説明する断面模式図；

図 9 は、剪断強度測定方法に用いた供試ハニカム構造体を構成するハニカムセグメントの平面模式図；

15 図 10 は、剪断強度測定方法を説明する断面模式図；そして

図 11 A、B は、3 点曲げ強度測定方法を説明する断面模式図である。

発明を実施するための最適な形態

20 以下、本発明を実施するための最適な形態を例示的に説明する。なお、図 1 ～図 3 に示す構成要素と同一のものは、同一符号を付してその説明を簡略にすることにする。

25 図 4 A は、本発明の第 1 実施形態としてのセラミックハニカム構造体 1 を示す。図 4 B は、本発明の第 2 実施形態としてのセラミックハニカム構造体 10 を示す。このセラミックハニカム構造体 1 および 10 は、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する多数の流通孔を有する多孔質ハニカムセグメント 2 が、接着剤層 3 を介して複数個結束されて構成される

このとき、接着剤層 3 には、接着剤層 3 を挟んで対向する 2 個のハニカムセグメント 2、2 の各被接着面 2 a、2 b のいずれかに固設された突起部 4 が複数個埋設されている。

- 5 具体的には、多孔質ハニカムセグメント 2 は、強度、耐熱性等の観点から、主成分が、炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、リン酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックス、Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属又は金属 Si
10 i と SiC とからなることが好ましい。ここで、主成分とは成分の 80 質量%以上を占め、主結晶相となるものを意味する。

また、本発明において、ハニカムセグメント 2 が金属 Si と SiC からなる場合、 $Si / (Si + SiC)$ で規定される Si 含有量が 5 ~ 50 質量%であることが好ましく、10 ~ 40 質量%であることが更に好
15 ましい。5 質量%未満では Si 添加の効果が得られにくく、50 質量%を超えると SiC の特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくいからである。

また、接着剤層 3 を形成する接着剤は、特に制限はないが、ハニカムセグメント 2 の材質に合った公知の接着剤を用いることができる。ハニ
20 カムセグメント 2 が金属 Si と SiC からなる場合、接着剤も金属 Si か SiC の一方もしくは両方からなるものを含むことが好ましい。例えば、セラミックファイバー等の無機繊維、セラミック粉等の無機粉体、および有機・無機のバインダー等を混合したセラミック接着剤等が好ましい。更に、Si ゼルなどのゾル状物質を含む接着剤から形成されるこ
25 とも好ましい。また、複数の種類の接着剤を用いてもよく、この場合に、接着剤層 3 を複数の層とすることも好ましい。このように接着剤層 3 を複数の層とする場合には、例えば、ハニカムセグメント 2 と接する接

着層の組成をハニカムセグメント 2 の組成に近いものとし、傾斜的に接着層の組成を変化させることも好ましい。

また、突起部 4 は、ハニカムセグメント 2 や接着剤層 3 と略同一材料を用いて高密度に形成される。セラミックハニカム構造体 1 および 10
5 が、使用時に高温に晒されることを考慮すれば、有機物と金属は、高温で燃焼もしくは融解もしくは蒸発するので好ましくなく、ハニカムセグメント 2 や接着剤層 3 と略同一材料は、例えば熱膨張率、熱伝導率等も略同一となるので、加熱と冷却の繰り返し環境下においても熱応力の発生を極力抑制することができるので好ましい。その上、突起部 4 は、高
10 密度に形成することにより突起部 4 を介しての接着剤層 3 の水分移動を阻止することができる。

突起部 4 は、ハニカム構造体 1 では一方のハニカムセグメント 2 の被接着面 2 b に固設されており（図 4 A 参照）、ハニカム構造体 10 では
2 個のハニカムセグメント 2、2 の各被接着面 2 a、2 b にそれぞれ固
15 設されている（図 4 B 参照）。

具体的には、突起部 4 は、ハニカムセグメント 2 の被接着面 2 b（あるいは 2 a）に下地層を形成し、その下地層の上に、後に塗布される接着剤層 3 と同様のものを所望する厚みで、かつ所望する場所に塗布した後、加熱乾燥することによって固設することができる。

20 また、突起部 4 は、ハニカムセグメント 2 の被接着面上に次のようにして配置される。図 5 および図 6 は、その配置例を示すもので、2 個のハニカムセグメント 2、2 のいずれの被接着面に固設されるかには無関係に平面的な形状および位置関係を示すものである。図中、突起部 4 は、斜線を付して示している。

25 すなわち、図 5 A では、突起部 4 は、平面形状が円形に形成されており、ハニカムセグメント 2 の長手方向の両側部分に 2 個ずつ固設されている。図 5 B では、突起部 4 は、平面形状がハニカムセグメント 2 の幅

と同一長さを有する矩形に形成されており、ハニカムセグメント 2 の長手方向の両側部分に固設されている。図 5 C では、突起部 4 は、平面形状がハニカムセグメント 2 の幅と同一長さを有する矩形に形成されており、ハニカムセグメント 2 の長手方向に略等間隔で、多数個固設（本例
5 では、7 個）されている。

さらに、図 6 A では、突起部 4 は、平面形状がハニカムセグメント 2 の長手方向の長さと同じ長さを有する帯形状に形成されており、ハニカムセグメント 2 の幅方向の両側部分に固設されている。この場合、ハニカムセグメント 2 の幅方向に進展しようとするひび割れをハニカムセグ
10 メント 2 の幅方向の両側部分で止める効果が期待できる。

図 6 B では、突起部 4 は、平面形状がハニカムセグメント 2 の長手方向の長さと同じ長さを有する帯形状に形成されており、ハニカムセグメント 2 の幅方向に略等間隔で、多数個固設（本例では、4 個）されている。この場合、ハニカムセグメント 2 の幅方向に進展しようとするひび
15 割れをハニカムセグメント 2 の幅方向の両側部分とハニカムセグメント 2 の幅方向内で止める効果が期待できる。

図 6 C では、突起部 4 は、平面形状が小四角形に形成されており、ハニカムセグメント 2 の被接着面の全面に亘って千鳥模様状に多数個固設（本例では、30 個）されている。この場合、ハニカムセグメント 2 内
20 で進展しようとするひび割れを幅方向と長手方向の両方向で止める効果が期待できる。

このように構成されたセラミックハニカム構造体 10 は、図 7 A に示すように、接着剤層 3 に生じたひび割れ a は、突起部 4 に突き当たることによってその進展が阻まれるので、大きな割れ目に成長するのを未然
25 に防ぐことができる。セラミックハニカム構造体 1 においても同様に、突起部 4 がひび割れの進展を阻み、大きな割れ目に成長するのを未然に防ぐことができる。

また、図 7 B に示すように、セラミックハニカム構造体 1 の接着剤層 3 には、2 個のハニカムセグメント 2、2 の各被接着面間に形成される厚肉部分 3 a と、突起部 4 とハニカムセグメント 2 の被接着面との間に形成される薄肉部分 3 b とが連続して形成される。厚肉部分 3 a では、
5 接着剤層 3 が形成される一方のハニカムセグメント 2 の被接着面との界面に高接着力界面 B（図 7 B 中、斜線を付して示している）が現出し、薄肉部分 3 b では、突起部 4 に対向する他方のハニカムセグメント 2 の被接着面との界面に高接着力界面 B が現出することになる。「接着剤層が形成される一方のハニカムセグメント 2」とは、突起部 4 を有するハ
10 ニカムセグメント 2（図 7 B において下側のハニカムセグメント 2）に相当する。

このようにセラミックハニカム構造体 1、10 は、突起部 4 によるひび割れ a の進展の阻止、および突起部 4 による 2 個のハニカムセグメント 2、2 の各被接着面への高接着力界面 B の現出により、総じて接着剤
15 層 3 の接着強度の向上を図ることができる。

また、セラミックハニカム構造体 1 及び 10 において、図 4 A に示す突起部 4 の厚さ t_1 が 0.1 ~ 3.0 mm であり、接着剤層 3 の接着幅 T が、突起部 4 の固設箇所の接着剤層 3 の厚み（薄肉部分 3 b の厚み） t_2 と突起部 4 の厚み t_1 の合計で、0.2 ~ 4.0 mm になるように
20 形成されることが好ましい。

この構成では、セラミックハニカム構造体 1 及び 10 の使用時の圧力損失の増大を避けることができると共に、接着剤層 3 の接着強度の向上を図ることができる。接着剤層 3 と突起部 4 の各厚みの合計が厚すぎると、ハニカム構造体 1 及び 10 の圧力損失が大きくなり、薄すぎると接
25 着強度が低下し好ましくない。

次にセラミックハニカム構造体 1 及び 10 の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカムセグメント 2 を製造する。ハニカムセグメント 2 の製造工程に特に制限はなく、一般的にセラミックハニカム構造体を有するものを製造する方法を用いることができるが、例えば次のような工程で製造することができる。

- 5 原料として、例えば炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックス、Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属又は金属 Si と SiC 等を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロ
- 10 ポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坯土を作製する。

この坯土を、例えば押出成形し、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔 102 を有する形状のハニカム成形体を成形する（図 1 参照）。

- 15 これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図 1 に示すようなハニカムセグメント 2 を製造することができる。

- 本発明において、ハニカムセグメント 2 を製造した後、これらのハニカムセグメント 2 の被接着面に突起部 4 を固設し、その後突起部 4 を固
- 20 設したハニカムセグメント 2 を接着一体化する。この突起部 4 の固設工程から接着一体化工程までが、本発明の製造方法の特徴をなしている。

- まず、突起部 4 の固設工程を説明する。このときの突起部 4 の配置は、前述した図 5 および図 6 の中から適宜選択される。この工程では、被接着面 2b（あるいは／および 2a）上に突起部 4 を固着する工程であり、例えば、突起部 4 の形成剤を、突起部 4 を形成すべき所定の位置に
- 25 所定量配置し、加熱や乾燥することにより突起部 4 を被接着面 2b（あるいは／および 2a）上に固着することができる。突起部 4 の形成剤は

、流動性であることが好ましく、流動性の形成剤を所定位置に配置した後、固化させて被接着面上に固着することが好ましい。突起部 4 の形成剤を所定位置に配置する方法としては、例えば、一定量だけ排出することができるポンプを用いて、被接着面上の所定位置に所定量配置する方法が好ましい。配置された突起部 4 の形成剤を被接着面上に固着して突起部 4 を形成する方法としては、突起部 4 の形成材料を加熱や乾燥することにより固着する方法が好ましく、このためには、一般に用いられる種々の加熱装置、乾燥装置、加熱乾燥装置を用いることができる。ここで、突起部 4 が所定の厚さとなるように、突起部 4 の形成剤を加圧しながら加熱及び／又は乾燥することが好ましい。なお、場合により、突起部 4 の形成剤を配置する前に、被接着面 2 b（あるいは／および 2 a）に下地剤をスプレーなどで塗布してもよい。下地剤を塗布することにより、突起部 4 と被接着面との接着強度を向上させることができる。

次に、接着一体化工程を説明する。この工程では、図 5 に示すように、相互に接着される 2 個のハニカムセグメント 2、2 の対向する被接着面 2 a、2 b の内、突起部 4 が固設されている被接着面 2 a、2 b に突起部 4 を埋没させながら接着剤を施与して接着剤層 3 を形成し、その後接着剤層 3 を介在させて被接着面 2 a、2 b の対向間隔が狭まる方向に押圧（図中、矢印 P で示している）して 2 個のハニカムセグメント 2、2 を接着するようにした。また、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによってより強固な接着力を得ることができる。

「突起部 4 を埋没させながら接着剤を施与して」とは、突起部 4 全体が接着剤層 3 内に隠れる量の接着剤を塗布することを意味する。

図 8 A に示す製造方法では、一方のハニカムセグメント 2 の被接着面 2 b に突起部 4 が形成されており、他方のハニカムセグメント 2 の被接着面 2 a は平坦面に形成されている。このとき接着剤層 3 は、被接着面 2 b 側にのみ形成される。このときの接着剤層 3 の接着剤は、前述した

セラミック接着剤を用いることができる。接着剤層 3 は、形成後他方のハニカムセグメント 2 が接着されるまでの間、突起部 4 の固設されていない箇所では被接着面 2 b を介しての水分移動 w が生じている。このとき突起部 4 の固設箇所では、突起部 4 に阻まれて水分移動 w が生じていない。その後、被接着面 2 a を接着剤層 3 に当接させて他方のハニカムセグメント 2 を接着すると、突起部 4 の固設箇所に対応する接着剤層 3 から被接着面 2 a を介しての水分移動 w が生じる。そして製造されたセラミックハニカム構造体 1 は、前記した水分移動 w に起因して、両被接着面 2 a、2 b にそれぞれ高接着力界面 B（図面上、斜線を付して示している）が現出する。

つまり、厚肉部分に関しては、突起部が固設されている側のハニカムセグメント（図 8 A において下側のハニカムセグメント）の被接着面との界面が高接着力界面となる。薄肉部分に関しては、突起部が固設されていない側のハニカムセグメント（図 8 A において上側のハニカムセグメント）の被接着面との界面が高接着力界面となる。

また、図 8 B に示す製造方法では、両方のハニカムセグメント 2、2 の被接着面 2 a、2 b に突起部 4 が形成されている。このとき接着剤層 3 は、突起部 4 を埋没させながら接着剤を施与して、被接着面 2 a、2 b の両側に形成される。接着剤層 3 が形成されてから両方のハニカムセグメント 2、2 が接着されるまでの間、突起部 4 の固設されていない箇所では被接着面 2 a、あるいは 2 b を介しての水分移動 w が生じている。このとき突起部 4 の固設箇所では、突起部 4 に阻まれて水分移動 w が生じていない。その後、両接着剤層 3 同士を当接させて両方のハニカムセグメント 2、2 を接着する。製造されたセラミックハニカム構造体 1 は、前記した水分移動 w に起因して、両被接着面 2 a、2 b にそれぞれ高接着力界面 B（図面上、斜線を付して示している）が現出する。

つまり、厚肉部分も薄肉部分も、突起部が固設されている部分以外の

全ての被接着面との界面が高接着力界面となる。

このように構成された本発明に係る製造方法では、突起部 4 の固設箇所に対応する部分にある接着剤層 3 は、接着剤層 3 が形成される一方のハニカムセグメント 2 への水分移動 w が突起部 4 により阻まれ、他方のハニカムセグメント 2 の接着時に他方のハニカムセグメント 2 側へ水分移動 w が生じるので、他方のハニカムセグメント 2 の被接着面 2 a（あるいは 2 b）との間に高接着力界面 B が形成される。これに対して突起部 4 の無い箇所にある接着剤層 3 は、接着剤層 3 が形成される一方のハニカムセグメント 2 への水分移動 w が生じるので、一方のハニカムセグメント 2 の被接着面 2 b（あるいは 2 a）との間に高接着力界面 B が形成される。

このように本発明に係る製造方法によれば、接着される 2 個のハニカムセグメント 2、2 の各被接着面 2 a、2 b に、突起部 4 による高接着力界面 B を現出することができ、これにより接着剤層 3 の接着強度の向上を図ることができる。

次に接着剤層 3 の接着強度についての実験例を示す。

（実験例 1）

供試ハニカム構造体 S は、図 9 に示すように、突起部 4 が、一方のハニカムセグメント 2 にのみ、前述した図 5 C の配置例にしたがって固設されており、他方のハニカムセグメント 2 の被接着面は平坦面に形成されており、突起部 4 の固設側の被接着面に接着剤層 3 を 1 mm の厚さに塗布した後、他方のハニカムセグメント 2 を貼り合わせて、 1.0 kgf/cm で加圧し、 100°C 、30 分乾燥して形成した。供試ハニカム構造体 S は、長さ $L_1 = 150 \text{ mm}$ 、幅 $L_2 = 35 \text{ mm}$ の矩形平面からなる被接着面を有して形成されている。突起部 4 は、長さ $L_2 = 35 \text{ mm}$ 、幅 $L_3 = 10 \text{ mm}$ の矩形平面を有して形成されており、離間距離 L

4 = 10 mmを保って8個設けられている。ただし、図9は、簡略化のため、突起部4を6個だけ示している。

そして供試ハニカム構造体Sは、突起部4の厚さを0.1 mm（実施例1）、0.5 mm（実施例2）、1.0 mm（実施例3）にしたものを構成した。このとき比較例は、突起部の無いもので、他は実施例と同条件で形成したものを用いた。

実験方法：図10に示すように、一方のハニカムセグメント2をチャック部G、G間（間隔 35 mm）に挟持し、他方のハニカムセグメント2を加圧Pすることにより、剪断強度を測定した。

10 実験結果：比較例、実施例1～3ともそれぞれ5回測定し、測定値及び平均値を表1に示す。

【表1】

	厚さ(mm)	せん断強度(kPa)					平均
比較例	突起なし	163	152	157	164	148	157
15 実施例1	突起の厚さ 0.1	181	190	228	215	198	202
実施例2	突起の厚さ 0.5	315	306	310	346	322	320
実施例3	突起の厚さ 1.0	192	213	143	226	184	192

表1から明らかなように、突起部4の厚さが実施例2の場合に十分な強度を発現し、突起部4の無いもの（比較例）では突起部4を設けたものの（実施例1、3）よりも低い強度であった。よって、突起部4がない
20 場合よりもあるほうが高強度になることが理解できる。

（実験例2）

供試ハニカム構造体S1は、図11Aに示すように、71×30×15 mmの試験片s11、s12を接着層3を介して接合して構成されている。この供試ハニカム構造体S1において、符号Cは塗布側界面を示し、符号Dは接着側界面を示している。

供試ハニカム構造体 S 2 は、図 1 1 B に示すように、 $71 \times 30 \times 15$ mm の試験片 s 2 1、s 2 2 を用い、試験片 s 2 1 側に突起部 4 を固設し、突起部 4 と他の試験片 s 2 2 との間に接着層 3 を介在して接合することによって構成されている。

- 5 図 1 1 A 及び B において、長さ $L 5 = 71$ mm、長さ $L 6 = 30$ mm である。

この供試ハニカム構造体 S 2 において、符号 D は接着剤－セグメント界面を、符号 E はセグメント－突起界面を、符号 F は突起－接着剤界面を示している。

- 10 実験方法：3 点曲げ強度測定法で、図 1 1 A に示すものは、接着層 3 の中央部分に荷重 P を掛けて測定し（水準 1）、図 1 1 B に示すものは、突起－接着剤界面 F の部分に荷重 P を掛けて測定した（水準 2）。

実験結果：水準 1 及び水準 2 とともにそれぞれ 10 回測定し、測定値、最大値、最小値、平均値及び標準偏差を表 2 に示す。

5

10

15

20

【表 2】

		3 点 曲 げ 強 度 (k P a)													
サンプル番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	max	min	AVE	σ
水準1	従来どおり接着した部分(突起含まず)	22	60	45	52	42	97	81	77	65	66	97	22	60.7	20.5
	破断箇所	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D				
水準2	突起部を含んだ部分	112	150	145	195	147	146	168	158	120	174	195	112	152	23.2
	破断箇所	D	F	D	D	F	F	D	F	F	F				

25 表 2 から明らかなように、突起部 4 を含まない水準 1（図 1 1 A）での接着強度は接着側界面 D で破断しており、突起部 4 を含んだ水準 2（図 1 1 B）では高接着力界面が存在するため突起、接着剤界面 F が相対

的に弱くなり破断する場合がある。水準 1 と水準 2 を比較すると突起部 4 を含んだ水準 2 の強度が突起部 4 を含まない水準 1 の強度より最大値、最小値及び平均値の全てにおいて高い。よって接着強度を上げるには突起部 4 を設ける事が望ましいことが理解できる。

5

産業上の利用可能性

本発明の第 1 の特徴によれば、ひび割れの進展、および接着剤層の水分移動を極力抑制して、以て接着剤層の接着強度の向上を図ることができるセラミックハニカム構造体を提供することができる。

10

本発明の第 2 の特徴によれば、突起材質を最適化することができ、これにより請求項 1 の発明の効果に加えて、セラミックハニカム構造体と接着剤の欠陥や高温物性に影響しないものが得られる。

15

本発明の第 3 の特徴によれば、ハニカムセグメント間に突起が配置されると共に、ハニカムセグメント間の接着層の厚さを所望の厚さとすることができるので、請求項 1 または 2 の発明の効果に加えて、圧力損失が高くなるのを抑制して接着剤層の接着強度の向上を図ることができる。

本発明の第 4 の特徴によれば、本発明の第 1 の特徴を有するセラミックハニカム構造体を確実に製造することができる。

20

本発明の第 5 の特徴によれば、接着剤層の内、突起部の固設箇所に対応する部分にあるものは、他の被接着面との界面に高接着力界面を形成することができ、突起部の無い箇所にあるものは、一の被接着面との界面に高接着力界面を形成できると共に、突起によりひびの進展を阻止することができるので、本発明の第 4 の特徴の効果に加えて、

25 接着剤層の接着強度の向上したセラミックハニカム構造体を確実に製造することができる。

本発明の第 6 の特徴によれば、接着剤層との間に形成される高接着力

- 界面は、突起部の固設箇所では突起部に対向する被接着面側となり、突起部の無い箇所では接着剤が施与される被接着面側となると共に、突起によりひびの進展を阻止することができるので、本発明の第4の特徴の効果に加えて、接着剤層の接着強度の向上したセラミックハニカム構造
- 5 体を確実に製造することができる。

請求の範囲

1. 多孔質ハニカムセグメントが、接着剤層を介して複数個結束されて構成されるセラミックハニカム構造体であって、
前記接着剤層には、該接着剤層を挟んで対向する2個のハニカムセグメントの各被接着面のいずれか一方または双方に固設された突起部が複数個埋設されている。
2. 請求項1に記載のセラミックハニカム構造体であって、
前記突起部は、無機材あるいは有機材から選ばれた1種または2種以上の組み合わせで形成されている。
3. 請求項1または2に記載のセラミックハニカム構造体であって、
前記突起部は、厚さ0.1～3.0mmであり、前記接着剤層の接着幅は、前記突起部の固設箇所の接着剤層と突起部の各厚みの合計が0.2～4.0mmになるように形成されている。
4. 多孔質ハニカムセグメントが、接着剤層を介して複数個結束されて構成されるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、
相互に接着される2個のハニカムセグメントの対向する被接着面の内、突起部が固設されている被接着面に前記突起部を埋没させながら接着剤を施与して前記接着剤層を形成し、
その後前記接着剤層を介在させて前記被接着面の対向間隔が狭まる方向に押圧して前記2個のハニカムセグメントを接着する。
5. 請求項4に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法であって、
対向する前記被接着面の内、一の被接着面に前記突起部が固設される

と共に、他の被接着面は平坦面に形成されており、

前記接着剤層を前記一の被接着面にのみ形成してから前記押圧を行う

。

5 6. 請求項 4 に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法であって

、

対向する前記被接着面の各面に前記突起部が固設されており、

前記接着剤層を前記各被接着面のそれぞれに形成してから前記押圧を行う。

FIG.1

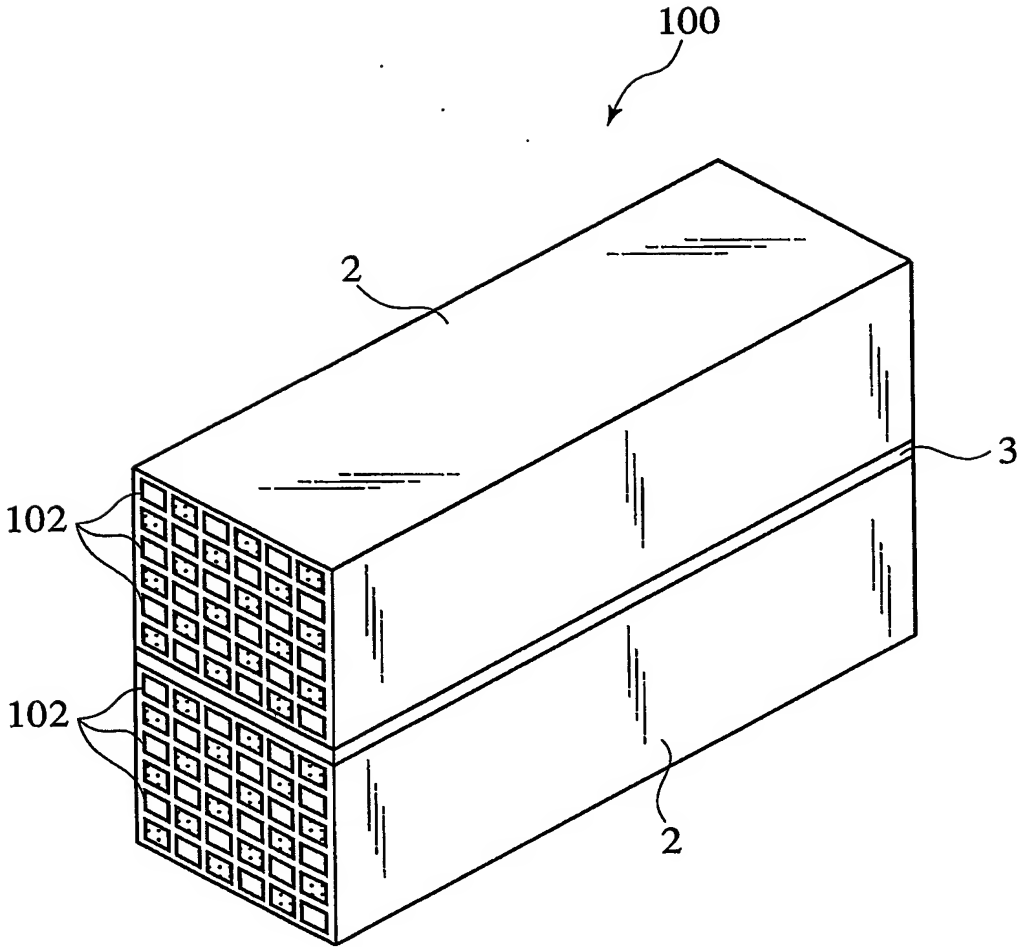
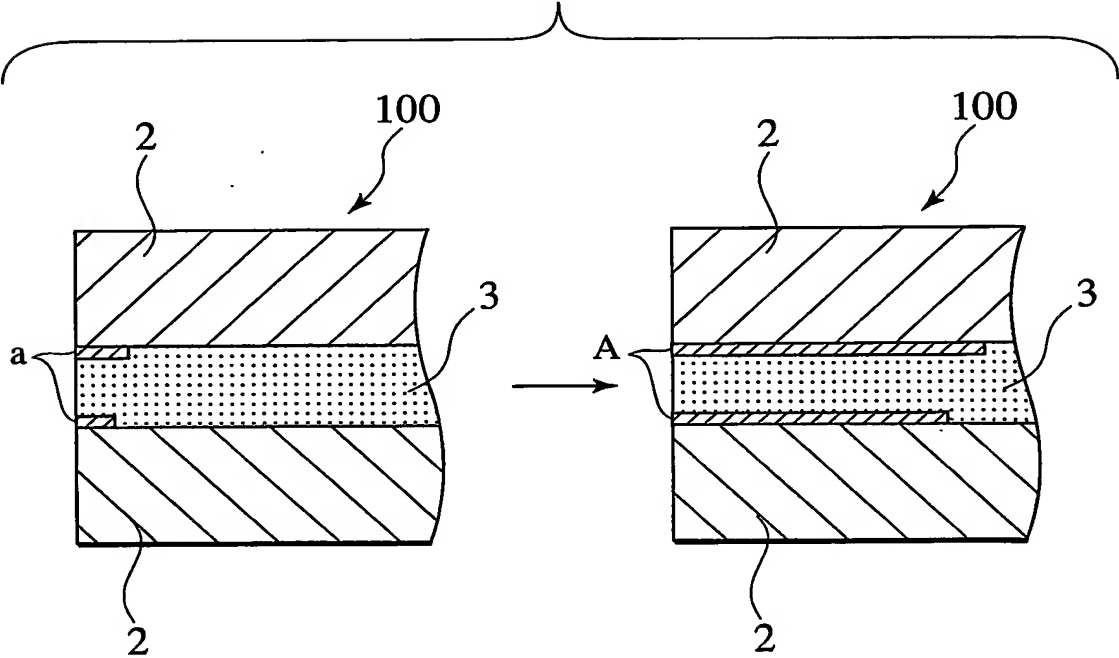
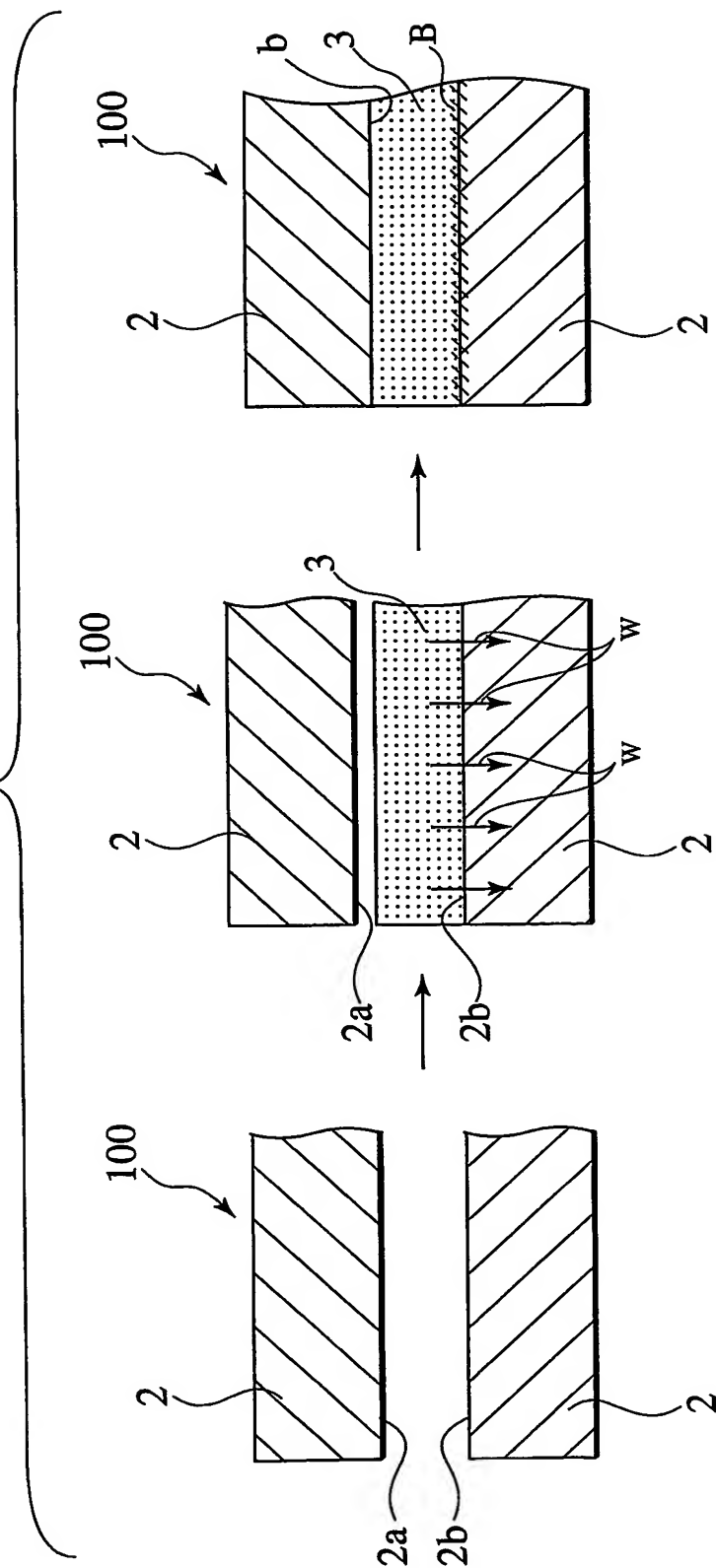


FIG.2



3/10

FIG.3



4/10

FIG.4A

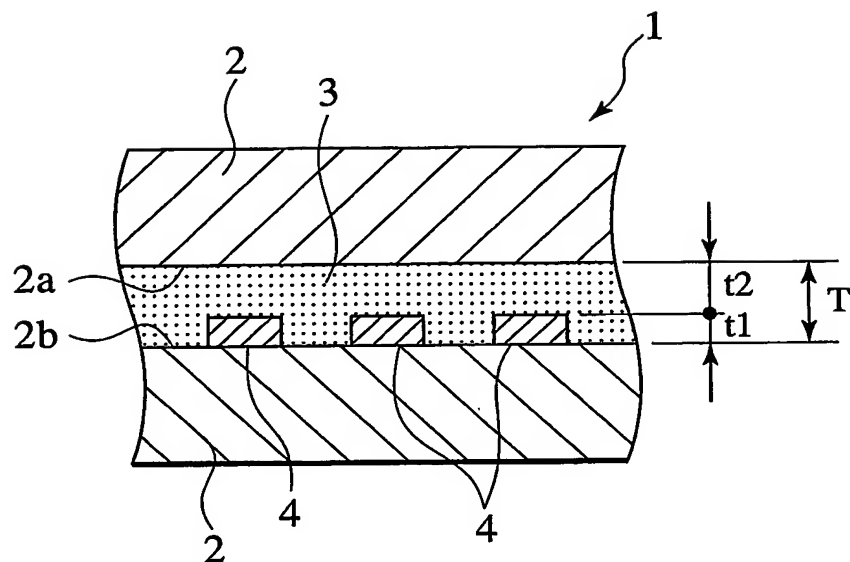
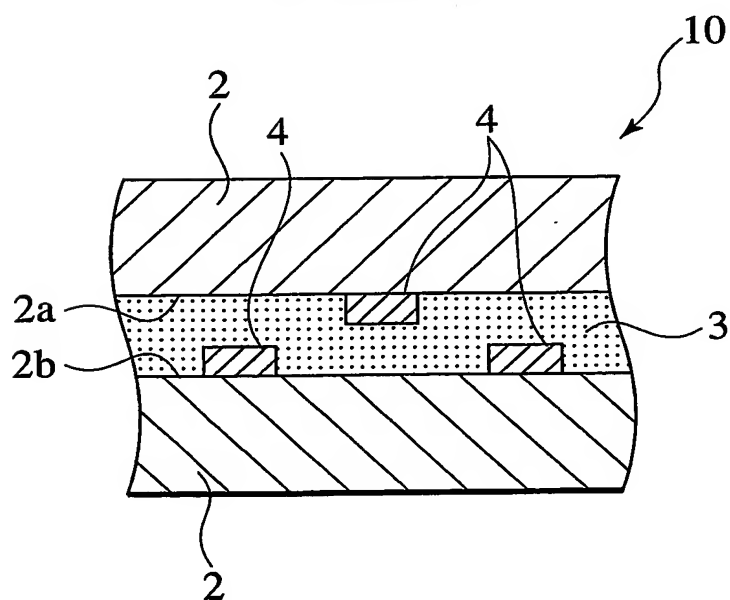


FIG.4B



5/10

FIG.5A

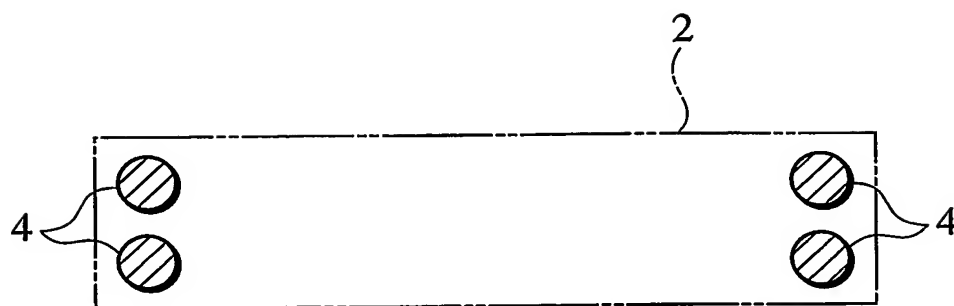


FIG.5B

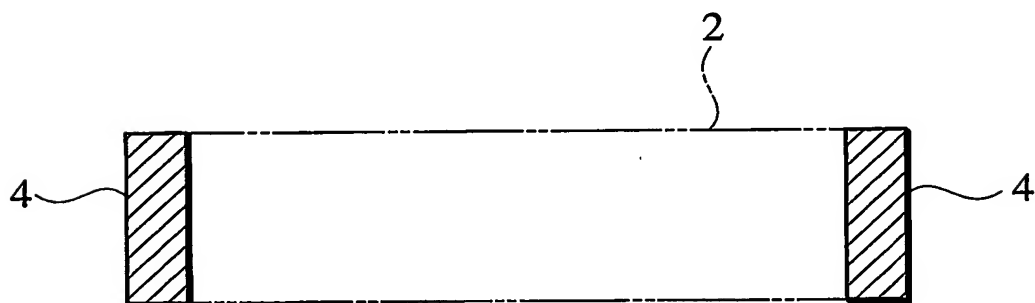


FIG.5C

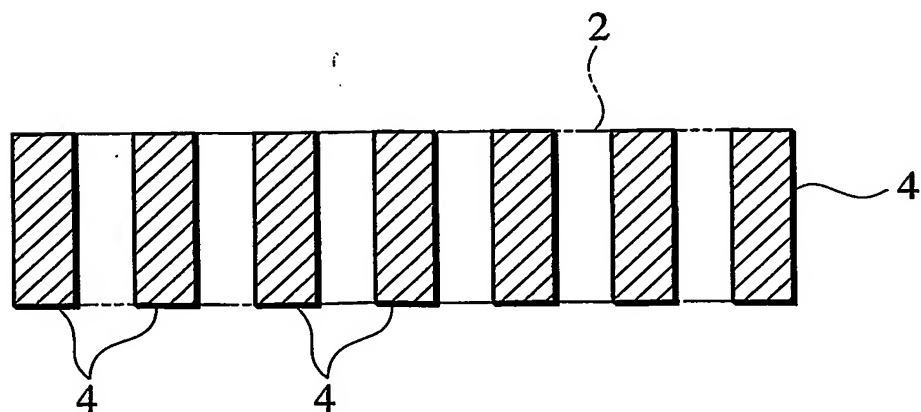


FIG.6A

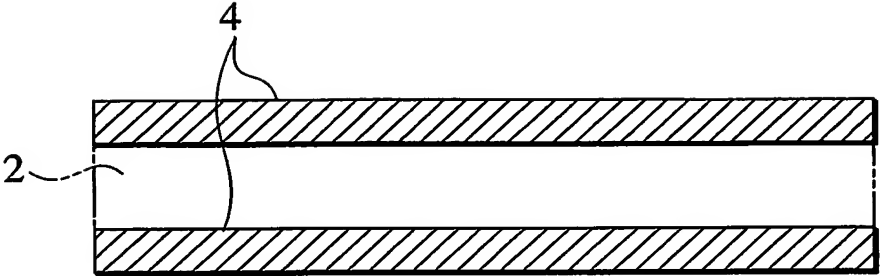


FIG.6B

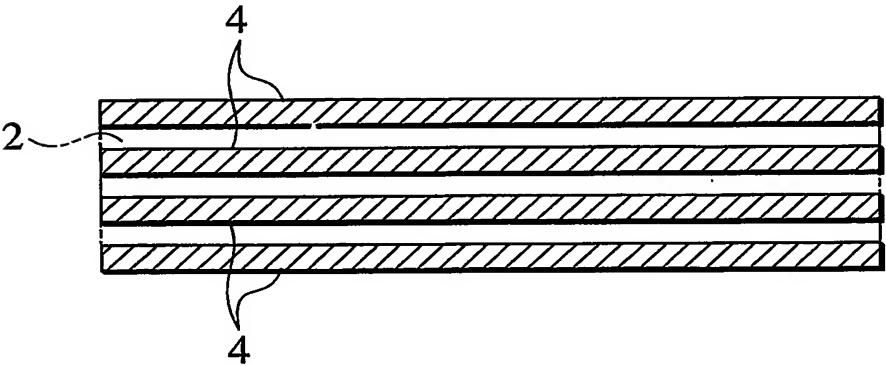


FIG.6C

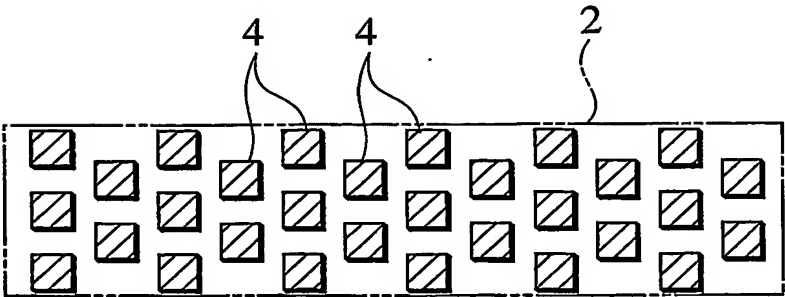


FIG.7A

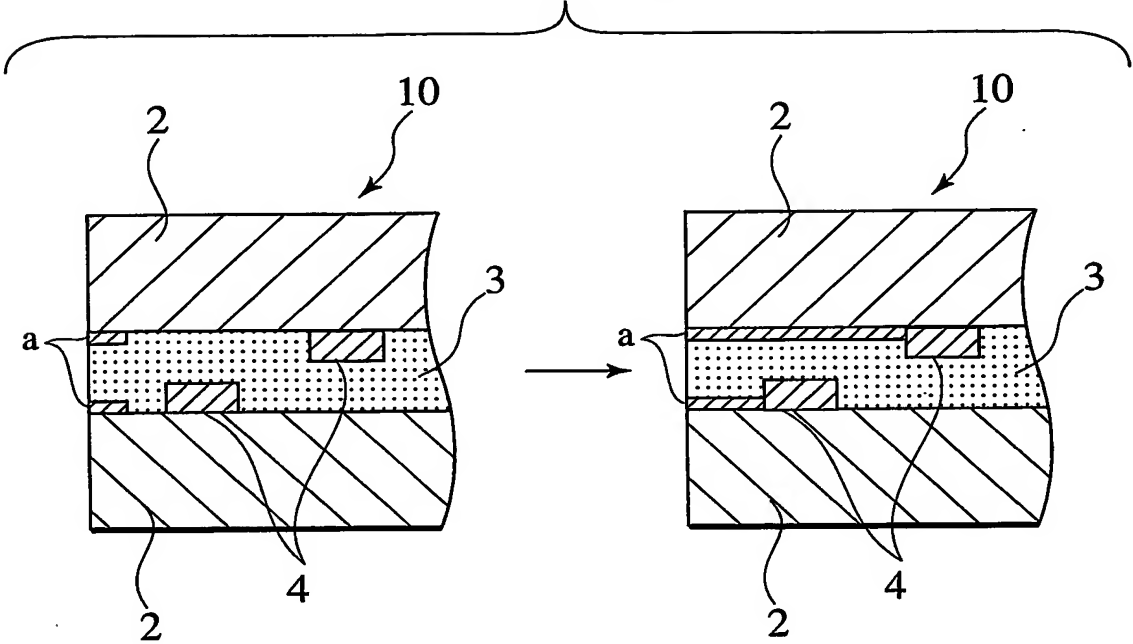


FIG.7B

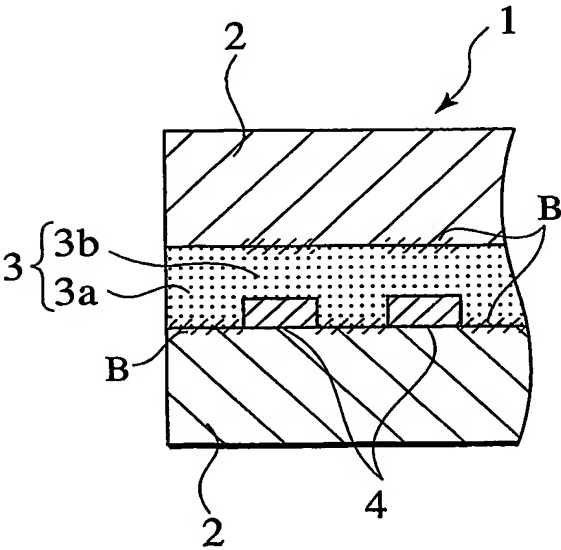


FIG.8A

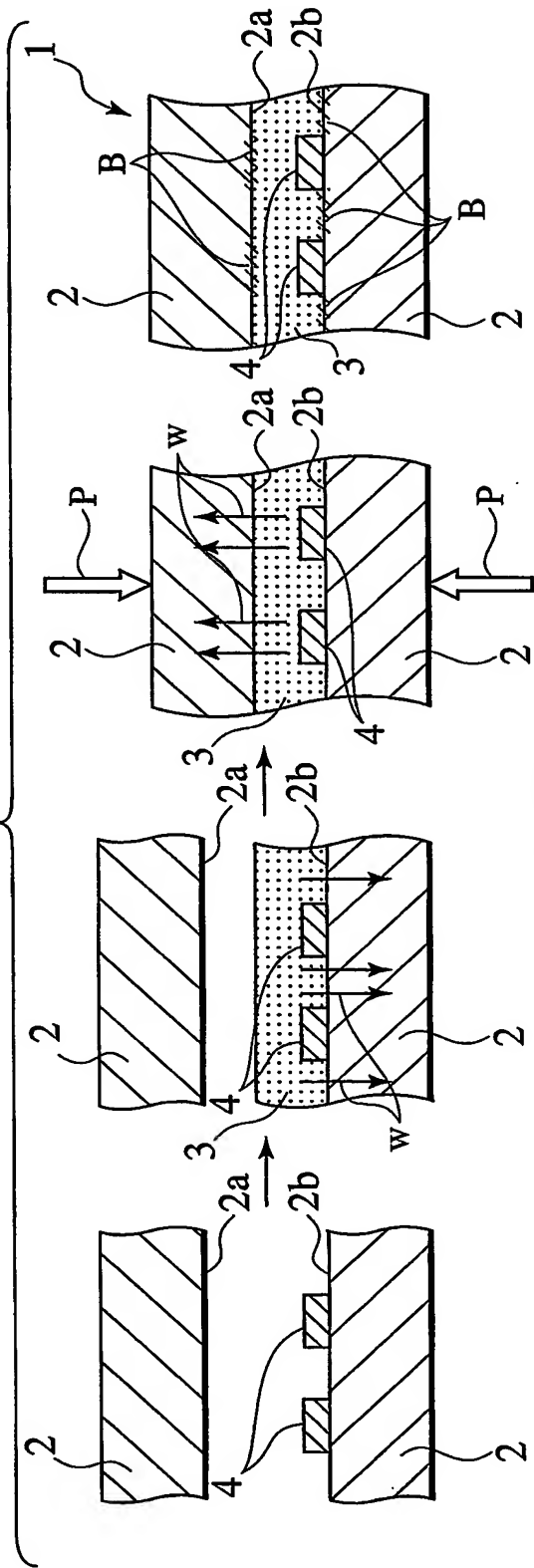
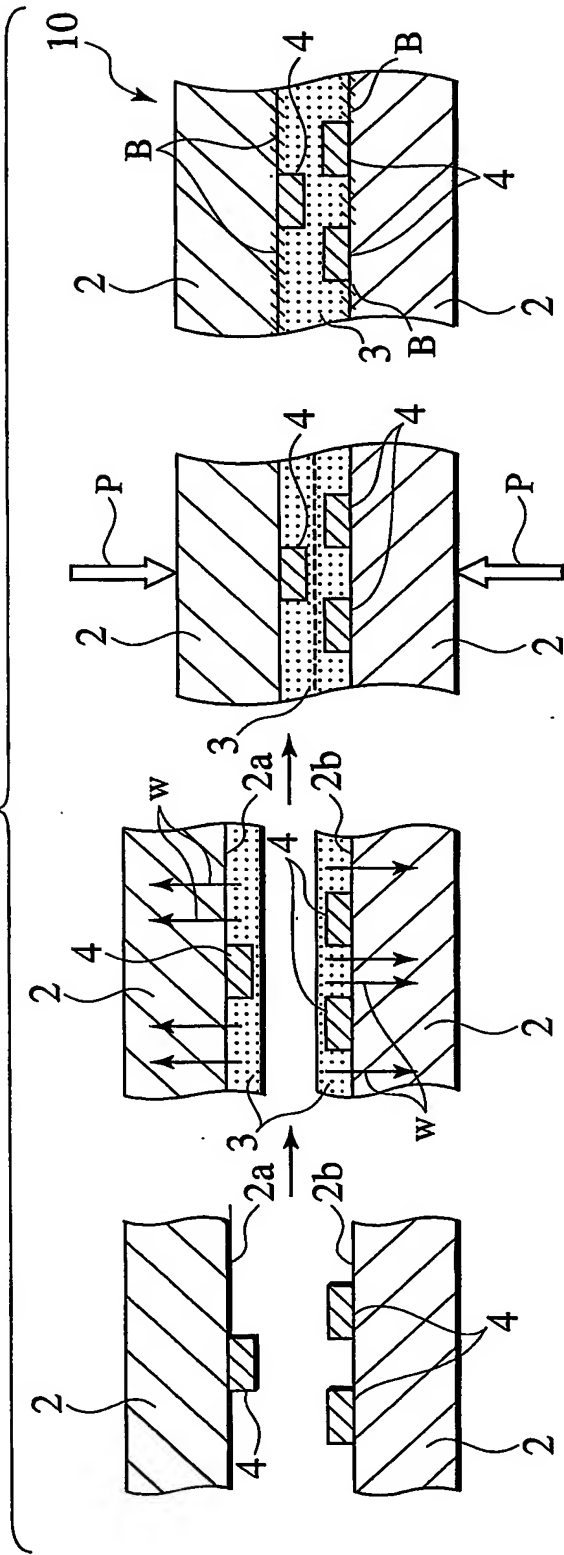


FIG.8B



9/10

FIG.9

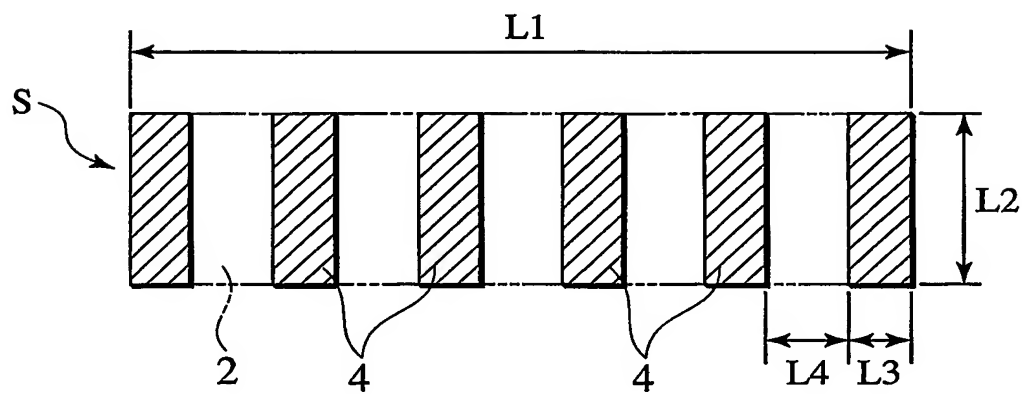
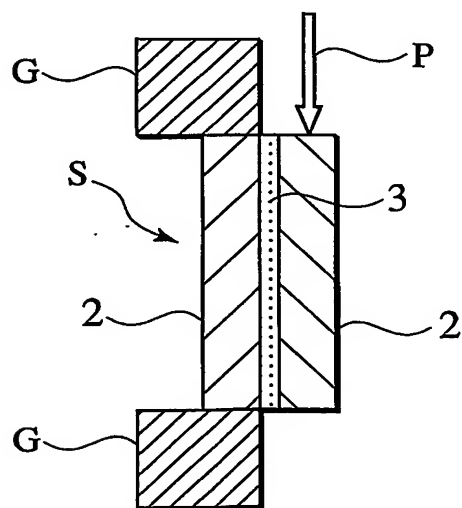


FIG.10



10/10

FIG.11A

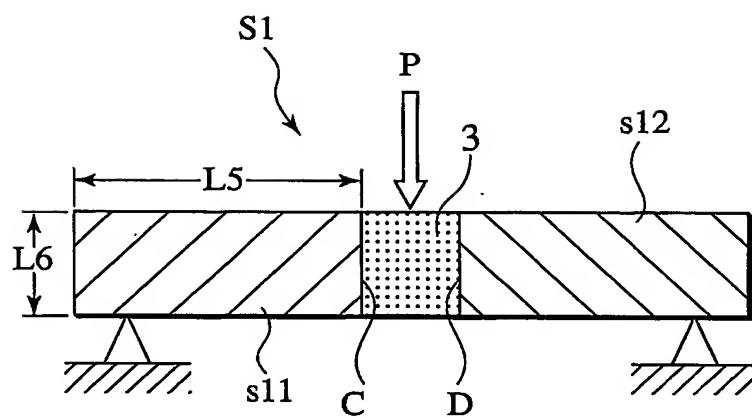
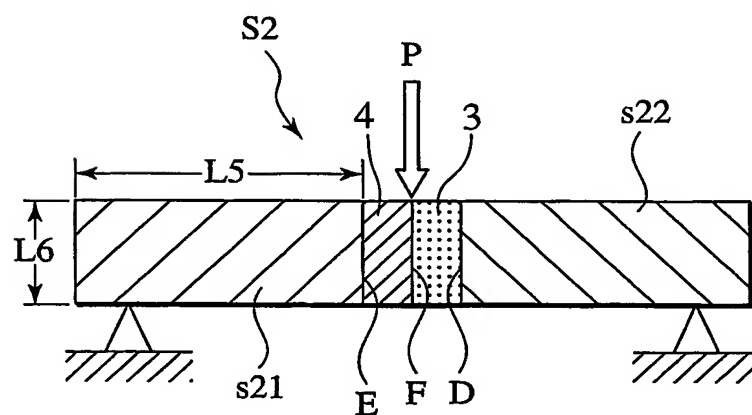


FIG.11B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-102627A (Ibiden Co., Ltd.), 09 April, 2002 (09.04.02), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025], [0048] to [0050], [0057], [0066], [0071] (Family: none)	1-5
X	EP 1101910 A2 (NGK Insulators, Ltd.), 23 May, 2001 (23.05.01), Full text & JP 2001-138416 A Full text & US 6596666 B1 & CA 2325846 A1	1-6
P, X	WO 03/31371 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 April, 2003 (17.04.03), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2004 (10.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01D53/86, B01J32/00, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-102627 A (イビデン株式会社) 2002.04.09, 特許請求の範囲, [0022] - [0025], [0048] - [0050], [0057], [0066], [0071] (ファミリーなし)	1-5
X	EP 1101910 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 2001.05.23, 全文 & JP 2001-138416 A, 全文 & US 6596666 B1 & CA 2325846 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.2004

国際調査報告の発送日

30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4T

9729

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	WO 03/31371 A1 (日本碍子株式会社) 2003. 04. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-6